

УДК 621.35

Г.Г. Тульский, Л.И. Скатков, В.П. Гомозов, С.А. Лещенко

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СУЛЬФАТНОКИСЛОТНОГО МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВОДОРОДА

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Получили развитие представления о составе электродных материалов, конструкции биполярного электролизера с газодиффузионным электродом и технологических параметрах реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Установлено, что композиционное покрытие пористого графитового электрода состава активированный углерод + RuO_2 обладает наибольшей каталитической активностью. Результаты длительных испытаний укрупненной лабораторной установки показали возможность электрохимической генерации водорода с удельным расходом электроэнергии 3,1 кВт·ч на 1 нм^3 водорода.

Введение

Страны Евросоюза и США определили водородную энергетику стратегическим направлением развития. Одним из главных элементов водородной энергетики (наряду с хранением, транспортировкой и использованием водорода) является производство водорода. Применение водорода уже сейчас позволяет осуществить полную замену органического топлива, получаемого из невозобновляемых источников, водородным топливом, что позволяет уменьшить выбросы парниковых газов в окружающую среду. Экономическую целесообразность электрохимического производства водорода приобретает при использовании для генерации H_2 дешевой энергии атомных электростанций. Организация при АЭС электрохимического производства водорода позволяет решить проблемы пиковых и провальных нагрузок на АЭС, возникающих вследствие неравномерного потребления электроэнергии в течение суток [1 – 4].

Водно - щелочной метод электролиза уже исчерпал свой потенциал по снижению удельного расхода электроэнергии. Значительно снизить удельный расход можно лишь за счет изменения природы анодного процесса, что и происходит при реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживалось из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов и стойких протонпроводящих материалов для разделения катодного и анодного пространств.

Экспериментальная часть

Лабораторный электролизер биполярного типа с токовой нагрузкой до 4 А позволял проводить укрупненные испытания и состоял из 3 ячеек.

Электролизные ячейки состоят из анодного и катодного блоков, разделенных катион проводящей мембраной. В качестве мембраны использовались МК – 40, МФ – 4СК, Nafion. Анод выполнен из пористого графита ПГ – 50 с активацией компози-

циями на основе активного углерода и RuO_2 и MoO_3 . В пористом графите с тыльной стороны выполнена проточка глубиной 6 мм для равномерного распределения SO_2 по высоте графитового электрода. Толщина газодиффузионной части анода 5 – 6 мм. Газодиффузионный электрод вклеивали в пластиковый корпус. При сборке электродных ячеек кольцевой выступ с тыльной стороны графитового электрода прижимался к тыльной стороне стального катода, и, таким образом, обеспечивалось прохождение тока в биполярном блоке стальной катод – газодиффузионный графитовый анод. В качестве катода использовали плоские перфорированные пластины из стали 06ХН28МДТ.

Газообразный SO_2 из баллона подводился к коллектору, расположенному в нижней части электролизера. Из коллектора через штуцеры осуществлялась подача SO_2 в каждый газодиффузионный анод электролизера. В конструкции электролизера была предусмотрена возможность подачи SO_2 в пространство между мембраной и фронтальной стороной газодиффузионного электрода. Диоксид серы SO_2 , не принявший участие в реакции, протекающей на аноде, вместе с унесенным электролитом попадал в брызгоотделитель. При использовании соответствующего устройства SO_2 , не принявший участие в реакции, может быть возвращен в коллектор. Водород, выделившийся на катоде, вместе с унесенным электролитом попадал в брызгоотделитель.

SO_2 из баллона, через редуктор и расходомер, подавался в анодное пространство электролизера. Анолит, унесенный в брызгоотделитель анолита, возвращался в анодное пространство. Концентрация сульфатной кислоты в анолите определялась каждые 0,5 часа и корректировалась добавлением дистиллированной воды.

Анализ полученных результатов

В установке были проведены исследования по использованию оксидных каталитических материалов: RuO_2 ; MoO_3 ; WO_3 .

Результаты влияния природы материала для активации пористого графитового анода на анодный потенциал приведены в таблице. Длительность испытаний составила 600 часов. На протяжении всего времени испытаний величина анодного потенциала для всех исследуемых каталитически активных материалов не отклонялась больше чем на

5 % от номинальных значений. Приведенные результаты показывают высокую эффективность применения композиции АУ + RuO₂ при деполяризации анодного процесса и позволяют провести экономический расчет для обоснования выбора каталитически активного материала анода.

Таблица. Основные показатели работы лабораторного электролизера с деполяризацией анодного процесса SO₂

	Наименование параметра	Плотность тока, А·м ⁻²	
		500	1000
1	Токовая нагрузка, А	7,5	15
2	Концентрация H ₂ SO ₄ в католите, г·дм ⁻³	490	490
3	Концентрация H ₂ SO ₄ , подаваемой в анодное пространство, г·дм ⁻³	100...250	100...250
4	Концентрация H ₂ SO ₄ , отводимой из анодного пространства, г·дм ⁻³	600...750	600...750
5	Среднее падение напряжения на ячейке, В	1,09	1,30
6	Потенциал катода, В	-0,25	-0,30
7	Потенциал анода, В	0,59	0,71
8	Падение напряжения, В:		
	–в электролите	0,12	0,14
	–в диафрагме	0,10	0,12
9	–в контактах и электродах	0,03	0,03
	Уд. расход электроэнергии, кВт·ч·нм ⁻³ H ₂	2,63	3,14

Заключение

Испытания лабораторного электролизера подтвердили эффективность сульфатнокислотного цикла получения водорода по сравнению с водно-щелочным. При проведении электролиза с целью получения водорода целесообразно использовать в качестве анолита 1,0...2,5 моль·дм⁻³ H₂SO₄. В 1,0 моль·дм⁻³ H₂SO₄, при плотности тока 1000 А·м⁻² и 303±5 К напряжение на ячейке лабораторного электролизера составило 1,30 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 3,1 кВт·ч на 1 нм³ водорода.

Показана возможность использования SO₂ из отходящих газов для деполяризации анодного процесса с получением растворов H₂SO₄ до концентрации 50 %.

Список литературы:

1. Gorenssek M.B. A thermodynamic analysis of the SO₂/H₂SO₄ system in SO₂-depolarized electrolysis. / Gorenssek M.B., Staser J.A., Stanford T.G., Weidner J.W. // International Journal of Hydrogen Energy, – 2009. – Vol. 34, – P. 6089 – 6095.
2. Gorenssek M.B. Hybrid sulfur flowsheets using PEM electrolysis and a bayonet decomposition reactor. / Gorenssek M.B., Summers W.A. // International Journal of Hydrogen Energy, – 2009. – Vol. 34, – P. 4097 – 4114.
3. Anu Lökkiluoto Fundamentals of SO₂ depolarized water electrolysis and challenges of materials used, Doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science. / Anu Lökkiluoto. – Helsinki, – 2013. – 144 p.
4. Appleby A.J. Electrochemical aspects of the H₂SO₄–SO₂ thermochemical cycle for hydrogen production. / Appleby, A.J., Pinchon, B. // International Journal of Hydrogen Energy, – 1980, – vol. 5, – P. 253 – 267.

IMPROVING OF SULFUR-ACID METHOD IN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF HYDROGEN

G.G. Tulskiy, L.I. Skatkov, V.P. Gomofov, S.A. Leschenko

Ideas about the composition of electrode materials, bipolar electrolyser construction with a gas-diffusion electrode, technological parameters of realization of sulphur-acid cycle have been developed. It was concluded that porous graphite anode with composite coating of activated carbon + RuO₂ demonstrates the highest catalytic activity. The results of long-term tests of enlarged laboratory electrolyser showed the possibility of electrochemical generation of hydrogen with a specific energy consumption 3.1 kW·h per 1 нм³ of hydrogen.

Key words: bipolar electrolyser; gas-diffusion electrode; porous graphite anode; hydrogen.